



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06060867 A**(43) Date of publication of application: **04.03.94**

(51) Int. Cl. **H01M 4/02**
H01M 4/58
H01M 10/40

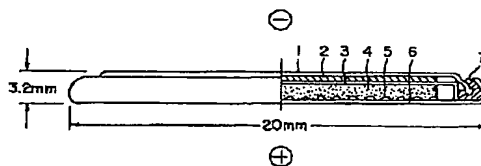
(21) Application number: **05120908**(22) Date of filing: **22.04.93**(30) Priority: **24.04.92 JP 04106642**(71) Applicant: **FUJI PHOTO FILM CO LTD**(72) Inventor: **IDOTA YOSHIO****(54) NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY****(57) Abstract:**

PURPOSE: To provide high discharge potential, high energy density, long charge and discharge cycle life and high safety by charging a negative electrode active material with lithium ions for changing the basic structure of the crystal thereof, and keeping the basic structure unchanged at charge and discharge processes.

CONSTITUTION: This nonaqueous secondary battery comprises a nonaqueous electrolyte containing a positive electrode active material, a negative electrode active material and lithium salt. The negative electrode active material is obtained by charging (preferably electrochemically) lithium ions into a transition metal oxide allowed to contain lithium. In this case, the lithium ions are charged until both the occurrence of a change in the basic structure of the transition metal crystal (change in the basic structure of the transition metal oxide to be confirmed via a change in an X-ray diffraction pattern), and the non-occurrence of a substantial change in the changed crystalline basic structure of the lithium containing transition metal oxide charged with the lithium ions at charge and discharge processes (that is, until occurrence of such state as free from substantial change in X-ray diffraction pattern). The transition metal oxide is, for

example, $i_p\text{MO}_j$, where M is Ti, V or the like, (p) is a value between 0 and 3.1, and (j) is a value between 1.6 and 4.1.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio



THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-60867

(43)公開日 平成6年(1994)3月4日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/02	B			
4/58				
10/40	Z			

審査請求 未請求 請求項の数15(全 18 頁)

(21)出願番号	特願平5-120908	(71)出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22)出願日	平成5年(1993)4月22日	(72)発明者	井戸田 義雄 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フイルム株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平4-106642	(74)代理人	弁理士 柳川 泰男
(32)優先日	平4(1992)4月24日		
(33)優先権主張国	日本(J P)		

(54)【発明の名称】 非水二次電池

(57)【要約】

【目的】 高い放電作動電圧、大きな放電容量、良好な充放電サイクル特性をもち、かつ安全性の高い非水二次電池を提供する。

【構成】 正極活物質、負極活物質及びリチウム塩を含む非水電解質からなる非水二次電池において、負極活物質が、リチウムイオンを挿入することにより、結晶の基本構造を変化させた遷移金属の酸化物であって、その変化後の結晶の基本構造が充放電により変化しない状態にあることを特徴とする非水二次電池。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極活物質、負極活物質及びリチウム塩を含む非水電解質からなる非水二次電池において、該負極活物質が、リチウムイオンを挿入することにより結晶の基本構造を変化させた遷移金属酸化物であって、その変化後の結晶の基本構造が充放電により変化しない状態にあることを特徴とする非水二次電池。

【請求項2】 該リチウムイオン挿入前の遷移金属酸化物が、 $Li_p MO_j$ (但し、Mは、Ti、V、Mn、Co、Fe、Ni、Cr、Nb及びMoから選ばれる少なくとも一種の遷移金属を表わし、pは0～3.1の範囲にあり、そしてjは1.6～4.1の範囲にある) で表わされる遷移金属酸化物からなる請求項1に記載の非水二次電池。

【請求項3】 該負極活物質が、 $Li_x MO_j$ (但し、Mは、Ti、V、Mn、Co、Fe、Ni、Nb及びMoから選ばれる少なくとも一種の遷移金属を表わし、xは0.17～11.25の範囲にあり、そしてjは1.6～4.1の範囲にある) で表わされるリチウム含有遷移金属酸化物からなる請求項1に記載の非水二次電池。

【請求項4】 リチウムイオン挿入による結晶の基本構造の変化が、リチウムイオン挿入前の遷移金属酸化物の、CuK α 線によるX線回折パターンの回折角(2 θ)5～70度の範囲内でのX線回折極大ピークの強度が、1/5以下に変化することによって確認される変化である請求項1に記載の非水二次電池。

【請求項5】 該負極活物質の基本構造が、CuK α 線によるX線回折パターンの回折角(2 θ)5～70度の範囲内でのX線回折ピークの強度が、全て20～1000cpsの範囲にあることにより特徴づけられる請求項1に記載の非水二次電池。

【請求項6】 該負極活物質が、電気化学的にリチウムイオンが挿入された遷移金属の酸化物である請求項1に記載の非水二次電池。

【請求項7】 該リチウムイオン挿入前の遷移金属酸化物が、焼成により製造された遷移金属酸化物である請求項1に記載の非水二次電池。

【請求項8】 該負極活物質が、焼成により製造されたリチウム含有遷移金属酸化物に、更にリチウムイオンを挿入することにより得られたものである請求項1に記載の非水二次電池。

【請求項9】 該負極活物質が、 $Li_x M_q V_{1-q} O_j$ (但し、Mは遷移金属を表わし、pは0～3.1の範囲にあり、xは0.17～11.25の範囲にあり、qは0～0.7の範囲にあり、そしてjは1.3～4.1の範囲にある) で表わされるリチウム含有遷移金属酸化物からなる請求項1に記載の非水二次電池。

【請求項10】 該正極活物質が、 $Li_y MO_z$ (但し、Mは少なくとも一種の遷移金属を表わし且つその遷移金属の少なくとも一種がCo、Mn、Ni、V及びF

eから選ばれる少なくとも一種の遷移金属を表わし、yは0.2～1.2の範囲にあり、そしてzは1.4～3の範囲にある) で表わされるリチウム含有遷移金属酸化物からなる請求項1に記載の非水二次電池。

【請求項11】 該正極活物質が、 $Li_y Co_a Ni_{1-a} O_2$ 、 $Li_y Co_b V_{1-b} O_2$ 、 $Li_y Co_b Fe_{1-b} O_2$ 、 $Li_y Mn_2 O_4$ 、 $Li_y Mn_c Co_{2-c} O_4$ 、 $Li_y Mn_c Ni_{2-c} O_4$ 、 $Li_y Mn_c V_{2-c} O_4$ 及び $Li_y Mn_c Fe_{2-c} O_4$ (但し、yは0.5～1.2の範囲にあり、aは0.1～0.9の範囲にあり、bは0.8～0.98の範囲にあり、cは1.6～1.96の範囲にあり、そしてzは2.01～2.3の範囲にある) で表わされるリチウム含有遷移金属酸化物からなる請求項1に記載の非水二次電池。

【請求項12】 正極活物質、負極活物質及びリチウム塩を含む非水電解質からなる非水二次電池において、該負極活物質がリチウム含有遷移金属酸化物であって、且つその結晶が、CuK α 線によるX線回折パターンの回折角5～70度の範囲内でのX線回折ピークの強度が、全て20～1000cpsの範囲にあることにより特徴づけられる基本構造を有することを特徴とする非水二次電池。

【請求項13】 該負極活物質が、 $Li_x MO_j$ (但し、Mは、Ti、V、Mn、Co、Fe、Ni、Nb及びMoから選ばれる少なくとも一種の遷移金属を表わし、xは0.17～11.25の範囲にあり、そしてjは1.6～4.1の範囲にある) で表わされるリチウム含有遷移金属酸化物からなる請求項12に記載の非水二次電池。

【請求項14】 該負極活物質が、 $Li_x M_q V_{1-q} O_j$ (但し、Mは遷移金属を表わし、xは0.17～11.25の範囲にあり、qは0～0.7の範囲にあり、そしてjは1.3～4.1の範囲にある) で表わされるリチウム含有遷移金属酸化物からなる請求項12に記載の非水二次電池。

【請求項15】 正極活物質、負極活物質及びリチウム塩を含む非水電解質からなる非水二次電池において、該負極活物質が、 $Li_x M_q V_{1-q} O_j$ (但し、Mは遷移金属を表わし、xは0.17～11.25の範囲にあり、qは0～0.7の範囲にあり、そしてjは1.3～4.1の範囲にある) で表わされるリチウム含有遷移金属酸化物からなることを特徴とする非水二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、放電電位、放電容量及び充放電サイクル寿命等の充放電特性及び安全性が改善された非水二次電池に関するものである。

【0002】

【従来技術】 非水二次電池用負極活物質としては、リ

チウム金属やリチウム合金が代表的であるが、それらを用いると充放電中にリチウム金属が樹枝状に成長し、内部ショートしたり、その樹枝状金属自体の活性が高く、発火する危険をはらんでいる。これに対して、最近、リチウムを吸蔵・放出することができる焼成炭素質材料が実用化されるようになってきた。この炭素質材料は、発火する危険性が比較的少ない、充放電容量が高い等の点で優れたものである。しかしながら、欠点としては、それ自体が導電性をもつので、過充電や急速充電の際に炭素質材料の上にリチウム金属が析出することがあり、結局、樹枝状金属が析出するとの問題がある。これを避けるために、充電器を工夫したり、正極活物質量を少なくして、過充電を防止する方法を採用したりしているが、後者の方法では、活物質物の量が制限されるので、放電容量についても制限されてしまう。また、炭素質材料は密度が比較的小さいため、体積当りの放電容量が小さい。このため、活物質量の制限及び体積当りの容量が小さいことの両方の点から放電容量が制限されることになる。

【0003】一方、リチウム金属やリチウム合金または炭素質材料以外の負極活物質としては、リチウムイオンを吸蔵・放出することができる TiS_2 、 $LiTiS_2$ （米国特許第3,983,476号）、ルチル構造の WO_2 （米国特許第4,198,476号）、 $Li_xFe(Fe_2)_4O_{10}$ 及び $Li_xMn_2O_4$ などのスピネル化合物（特開昭58-220362号公報）、電気化学的に合成された Fe_2O_3 のリチウム化合物（米国特許第4,464,447号）、 Fe_2O_3 のリチウム化合物（特開平3-112070号公報）、 Nb_2O_5 （特公昭62-59412号公報、特開平2-82447号公報）、酸化鉄、 FeO 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、酸化コバルト、 CoO 、 Co_2O_3 及び Co_3O_4 （特開平3-291862号公報）が知られている。これらの化合物はいずれも酸化還元電位が高いことから、これらの化合物を使用しても、3V級の高放電電位及び高放電容量などの特性を有する非水二次電池を得ることはできない。

【0004】金属カルコゲナイドである正極活物質と負極活物質との組合せとして、 TiS_2 と $LiTiS_2$ （米国特許第983,476号）、化学的に合成された $Li_{0.1}V_2O_5$ と $LiMn_{1-s}Me_sO_2$ （ $0.1 < s < 1$ 、 $Me =$ 遷移金属；特開昭63-210028号公報）、化学的に合成された $Li_{0.1}V_2O_5$ と $LiCo_{1-s}Fe_sO_2$ （ $s = 0.05 \sim 0.3$ ；特開昭63-211564号公報）、化学的に合成された $Li_{0.1}V_2O_5$ と $LiCo_{1-s}Ni_sO_2$ （ $s = 0.5 \sim 0.9$ ；特開平1-294364号公報）、 V_2O_5 と Nb_2O_5 ＋リチウム金属（特開平2-82447号公報）、 V_2O_5 や TiS_2 と電気化学的に合成された $Li_xFe_2O_3$ （米国特許第4,464,447号；ジ

ャーナル・オブ・パワー・ソースズ、8巻、289頁、1982年）、正極活物質と負極活物質に $LiNi_xCo_{1-x}O_2$ （ $0 \leq x < 1$ ；特開平1-120765号公報；明細書中では、実施例から正極活物質と負極活物質は同一化合物と記載されている。）、 $LiCoO_2$ あるいは $LiMn_2O_4$ と酸化鉄、 FeO 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、酸化コバルト、 CoO 、 Co_2O_3 あるいは Co_3O_4 （特開平3-291862号公報）などが知られている。しかしながら、これらのいずれの組合せの非水二次電池も、放電電位が3Vより低く、また放電容量についても充分高いとは言えないものである。

【0005】前記の遷移金属へのリチウムイオンの挿入を電気化学的に行なって合成された $Li_xFe_2O_3$ （ジャーナル・オブ・パワー・ソースズ、8巻、289頁、1982年）では、リチウムイオン挿入によりX線回折パターンは変化するが、充放電中にもX線回折パターンが変化するが記載されている。このため、充放電中に容量が低下し、放電電位が低だけでなく、充放電サイクルの寿命が短くなる。また、前記の特開昭58-220362号公報では、 $Li_xFe(Fe_2)_4O_{10}$ や $Li_xMn_2O_4$ などのスピネル化合物にリチウムイオンを挿入する場合、スピネル構造が破壊されないように挿入し、その構造を変化させないように充放電を行なうとの記載がある。そして、もしスピネル構造にリチウムイオンを挿入し過ぎて、スピネル構造を破壊した場合には、そのスピネル化合物は二次電池の活物質としての特性が低下すると記載されている。

【0006】このように、充放電の繰り返しにより化合物の結晶構造が変化、破壊されるものは好ましくないもので、充放電の繰り返しによる結晶構造の変化がほとんどなく、またリチウムイオンの挿入に大きな制限のない化合物が、負極活物質として好ましい。従って、上記高放電電位及び高い放電容量を有し且つ充放電中も容量が低下が少ない非水二次電池を得る上で、このような化合物が求められている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、高い放電電位、高放電容量（高エネルギー密度）、長い充放電サイクル寿命、かつ高い安全性を有する非水二次電池を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記の課題は、正極活物質、負極活物質及びリチウム塩を含む非水電解質からなる非水二次電池において、該負極活物質が、リチウムイオンを挿入することにより結晶の基本構造を変化させた遷移金属酸化物であって、その変化後の結晶の基本構造が充放電により変化しない状態にあることを特徴とする非水二次電池により達成することができる。

【0009】上記本発明の非水二次電池の好ましい態様は下記の通りである。

(1) リチウムイオン挿入前の遷移金属酸化物が $\text{Li}_p \text{MO}_j$ (但し、Mは、Ti、V、Mn、Co、Fe、Ni、Cr、Nb及びMoから選ばれる少なくとも一種の遷移金属を表わし、pは0~3.1の範囲にあり、そしてrは1.6~4.1の範囲にある) で表わされる遷移金属酸化物からなる上記非水二次電池。

(2) 負極活物質が、 $\text{Li}_x \text{MO}_j$ (但し、Mは、Ti、V、Mn、Co、Fe、Ni、Cr、Nb及びMoから選ばれる少なくとも一種の遷移金属を表わし、xは0.17~11.25の範囲にあり、そしてjは1.6~4.1の範囲にある) で表わされるリチウム含有遷移金属酸化物からなる上記非水二次電池。

(3) リチウムイオン挿入による結晶の基本構造の変化が、リチウムイオン挿入前の遷移金属酸化物の、CuK α 線によるX線回折パターンの回折角(2 θ)5~70度の範囲内でのX線回折極大ピークの強度が、1/5以下に変化することによって確認される変化である上記の非水二次電池。

(4) 負極活物質の基本構造が、CuK α 線によるX線回折パターンの回折角(2 θ)5~70度の範囲内でのX線回折ピークの強度が、全て20~1000cpsの範囲にあることにより特徴づけられる上記非水二次電池。

(5) リチウムイオンの挿入が電気化学的に行なわれる上記非水二次電池。

(6) 該負極活物質が、電気化学的にリチウムイオンが挿入された遷移金属の酸化物である上記の非水二次電池。

(7) リチウムイオン挿入前の遷移金属酸化物が、焼成により製造された遷移金属酸化物である上記の非水二次電池。

(8) 該負極活物質が、焼成により製造されたリチウム含有遷移金属酸化物に、更にリチウムイオンを挿入することにより得られたものである上記の非水二次電池。

(9) 電気化学的にリチウムイオンを挿入する量は、挿入する前の遷移金属酸化物1g当り27~1340mAh(1~50mモル相当)である上記非水二次電池。

(10) 負極活物質が、 $\text{Li}_x \text{M}_q \text{V}_{1-q} \text{O}_j$ (但し、Mは遷移金属を表わし、xは0.17~11.25の範囲にあり、qは0~0.7の範囲にあり、そしてjは1.3~4.1の範囲にある) で表わされる遷移金属酸化物からなる上記の非水二次電池。

(11) 正極活物質が、 $\text{Li}_y \text{MO}_z$ (但し、MはCo、Mn、Ni、V及びFeから選ばれる少なくとも一種含む遷移金属を表わし、yは0.2~1.2の範囲にあり、そしてzは1.4~3の範囲にある) で表わされる遷移金属酸化物からなる上記の非水二次電池。

(12) 正極活物質が、 $\text{Li}_y \text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_y \text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_y \text{Co}_a \text{Ni}_{1-a} \text{O}_2$ 、 $\text{Li}_y \text{Co}_b \text{V}_{1-b} \text{O}_2$ 、 $\text{Li}_y \text{Co}_b \text{Fe}_{1-b} \text{O}_2$ 、 $\text{Li}_y \text{Mn}_2 \text{O}_4$ 、L

$\text{Li}_y \text{Mn}_c \text{Co}_{2-c} \text{O}_4$ 、 $\text{Li}_y \text{Mn}_c \text{Ni}_{2-c} \text{O}_4$ 、 $\text{Li}_y \text{Mn}_c \text{V}_{2-c} \text{O}_4$ 及び $\text{Li}_y \text{Mn}_c \text{Fe}_{2-c} \text{O}_4$ (但し、yは0.5~1.2の範囲にあり、aは0.1~0.9の範囲にあり、bは0.8~0.98の範囲にあり、cは1.6~1.96の範囲にあり、そしてzは2.01~2.3の範囲にある) で表わされる遷移金属酸化物からなる上記非水二次電池。

(13) 正極活物質は、負極活物質とは異なる組成式を持つリチウム含有遷移金属酸化物である上記非水二次電池

【0010】また上記目的は、正極活物質、負極活物質及びリチウム塩を含む非水電解質からなる非水二次電池において、該負極活物質がリチウム含有遷移金属酸化物であって、且つその結晶が、CuK α 線によるX線回折パターンの回折角(2 θ)5~70度の範囲内でのX線回折ピークの強度が、全て20~1000cpsの範囲にあることにより特徴づけられる基本構造を有すること、を特徴とする非水二次電池によっても達成することができる。上記本発明の非水二次電池の好ましい態様は下記の通りである。

(1) 負極活物質が、 $\text{Li}_x \text{MO}_j$ (但し、Mは、Ti、V、Mn、Co、Fe、Ni、Cr、Nb及びMoから選ばれ少なくとも一種の遷移金属を表わし、xは0.17~11.25の範囲にあり、そしてjは1.6~4.1の範囲にある) で表わされるリチウム含有遷移金属酸化物からなる上記非水二次電池。

(2) 負極活物質が、 $\text{Li}_x \text{M}_q \text{V}_{1-q} \text{O}_j$ (但し、Mは遷移金属を表わし、xは0.17~11.25の範囲にあり、qは0~0.7の範囲にあり、そしてjは1.3~4.1の範囲にある) で表わされる遷移金属酸化物の少なくとも一種からなる請求項1に記載の非水二次電池。

【0011】本発明でいう遷移金属とは、元素番号が21のScから元素番号30のZnと元素番号39のYから元素番号48のCdと元素番号57のLaから元素番号80のHgまでを含む。

【0012】本発明の非水二次電池は、正極活物質、負極活物質及びリチウム塩を含む非水電解質からなる基本構成を有する。上記負極活物質は、リチウムを含有していても良い遷移金属の酸化物に、リチウムイオンを挿入(好ましくは電気化学的に挿入)することにより得られる。その際、リチウムイオンの挿入は、その結晶の基本構造を変化させるまで(遷移金属の酸化物の基本構造の変化は、X線回折パターンの変化により確認される)、且つ、リチウムイオンが挿入されたリチウム含有遷移金属酸化物が、その変化した結晶の基本構造が充放電中には実質的に変化しない状態になるまで(即ち、X線回折パターンが実質的に変化しなくなるまで)行なわれる。上記結晶の基本構造の変化は、本発明ではある結晶構造から異なった結晶構造への変化、あるいはある結晶構造

から非晶構造（結晶構造を持たない状態）への変化を意味する。

【0013】本発明で用いられるリチウムイオン挿入前の遷移金属酸化物（以後は負極活物質前駆体という）は、二種以上の遷移金属化合物を所望の割合で混合して合成、あるいはリチウム化合物と一種又は二種以上の遷移金属化合物を、リチウム化合物／総遷移金属化合物のモル比が3.1以下になるように混合して合成することが好ましい。但し、遷移金属とは、Ti、V、Mn、Co、Ni、Fe、Cr、Nb及びMoを少なくとも一種含む該遷移金属である。さらに上記負極活物質前駆体は、リチウム化合物と遷移金属化合物を、リチウム化合物／総遷移金属化合物のモル比が0.2～3.1になるように混合して合成することが好ましい。ここで遷移金属とは、Ti、V、Mn、Co、Ni及びFeを少なくとも一種含む該遷移金属である。

【0014】本発明の負極活物質前駆体である遷移金属酸化物の少なくとも1種は、 Li_pMO_j （但し、Mは、少なくとも一種の遷移金属を表わし且つその遷移金属の少なくとも一種がTi、V、Mn、Co、Ni、Fe、Cr、Nb及びMoから選ばれるものであり、pは0～3.1の範囲にあり、そしてjは1.6～4.1の範囲にある）であることが好ましい。

【0015】上記負極活物質前駆体は、さらに、 $\text{Li}_p\text{M}_1\text{q}_1\text{M}_2\text{q}_2\cdots\text{M}_n\text{q}_n\text{O}_j$ （但し、 $\text{M}_1\text{M}_2\cdots\text{M}_n$ のそれぞれは、該遷移金属を表わし、その少なくとも一つはTi、V、Mn、Co、NiまたはFeを表わし、そして、pは0～3.1の範囲にあり、 $q_1+q_2+\cdots+q_n=1$ であり、nは1～10の範囲にあり、そしてjは1.6～4.1の範囲にある）であることが好ましい。さらに、上式において、pは0.2～3.1の範囲にあり、nは1～4の範囲にあり、そしてjは1.8～4.1の範囲にあることがさらに好ましい。特に、上式において、pは0.2～3.1の範囲にあり、nは1～3の範囲にあり、そしてjは1.8～4.1の範囲にあることが好ましい。

【0016】本発明の負極活物質前駆体は、上記のように原子価が 5^+ ～ 6^+ が安定に存在する遷移金属（例、V、Cr、Nb、Mo）を少なくとも1種以上含んでいることが高い放電容量を得る上で有利である。この観点から、本発明の負極活物質前駆体として、少なくともVを含んでいることが特に好ましい。

【0017】上記Vを含む負極活物質前駆体としては、 $\text{Li}_p\text{M}_1\text{q}_1\text{M}_2\text{q}_2\cdots\text{M}_n\text{q}_n\text{V}_{q_v}\text{O}_j$ （但し、Mは遷移金属であり、pは0～3.1の範囲にある、 $q_1+q_2+\cdots+q_n+q_v=1$ であり、nは1～9の範囲にあり、そしてjは1.3～4.1の範囲にある）であることが好ましい。また上記Vを含む負極活物質前駆体は、 $\text{Li}_p\text{M}_{q_1}\text{M}_{q_2}\text{V}_{1-(q_1+q_2)}\text{O}_j$ （但し、Mは遷移金属であり、pは0.2～3.1の範囲にあり、q

$1+q_2$ は0～0.7の範囲にあり、そしてjは1.3～4.1の範囲にある）であることがさらに好ましい。そして上記Vを含む負極活物質前駆体は、 $\text{Li}_p\text{Co}_q\text{V}_{1-q}\text{O}_j$ 、 $\text{Li}_p\text{Ni}_q\text{V}_{1-q}\text{O}_j$ （但し、pは0.3～2.2の範囲にあり、qは0.02～0.7の範囲にあり、そしてjは1.5～2.5の範囲にある）であることが最も好ましい。

【0018】本発明で特に好ましい負極活物質前駆体の例として、 Li_pCoVO_4 や Li_pNiVO_4 （ここでpは0.3～2.2の範囲にある）があげることができる。ここで、上記のp値は、充放電開始前の値であり、充放電により増減する。また、負極活物質は、同前駆体組成式にリチウムの含量が増えたものであり、かつ、負極活物質前駆体とはX線回折パターンが実質的に異なるものである。本発明で示す一般式（例、 Li_pMO_j ）では、遷移金属Mの合計を1としているので、遷移金属が複数の場合や結晶学的な組成式では整数倍させてもよい。

【0019】本発明の負極活物質は、上記負極活物質前駆体にリチウムイオンを挿入したものである。従って、上記負極活物質前駆体のリチウムを含有しても良い遷移金属酸化物の Li_p が Li_x となったものである。即ち、xは一般に0.17～11.25の範囲（リチウムイオン挿入によりリチウムの増加分 $x-p$ は一般に0.17～8.15の範囲）にある。例えば、上記好ましい負極活物質前駆体の Li_pMO_j にリチウムイオンを挿入することにより得られる、本発明の好ましい負極活物質は、 Li_xMO_j （但し、Mは少なくとも一種の遷移金属を表わし且つ遷移金属の少なくとも一種がTi、V、Mn、Co、Fe、Ni、Nb及びMoから選ばれるものであり、pは0～3.1の範囲にあり、xは0.17～11.25の範囲にあり、そしてjは1.6～4.1の範囲にある）で表わされるリチウム含有遷移金属酸化物の少なくとも一種からなるものである。xは0.26～10.2の範囲が好ましく、更にxは0.34～9.3の範囲が好ましい。更に、好ましい負極活物質は、 $\text{Li}_x\text{M}_q\text{V}_{1-q}\text{O}_j$ （但し、Mは遷移金属を表わし、pは0～3.1の範囲にあり、xは0.17～8.15の範囲にあり、qは0～0.7の範囲にあり、そしてjは1.3～4.1の範囲にある）で表わされる遷移金属酸化物の少なくとも一種からなるものである。xは上記範囲が好ましい。

【0020】本発明の負極活物質は、遷移金属酸化物および／またはリチウム含有遷移金属酸化物の負極活物質前駆体にリチウムイオンを、次のように挿入することにより得ることができる。例えば、リチウム金属、リチウム合金やブチルリチウムなどと反応させる方法や電気化学的にリチウムイオンを挿入する方法が好ましい。本発明では、負極活物質前駆体である遷移金属酸化物に電気化学的にリチウムイオンを挿入することが特に好まし

い。なかでも、負極活物質前駆体としてリチウム含有遷移金属酸化物を用いて、これに電気化学的にリチウムイオンを挿入することが最も好ましい。電気化学的にリチウムイオンを挿入する方法として、正極活物質として目的のリチウム含有遷移金属酸化物（本発明で言う負極活物質前駆体のこと）、負極活物質として、リチウム金属、リチウム塩を含む非水電解質からなる酸化還元系（例えば開放系（電解）または密閉系（電池））を放電することにより得ることができる。さらに、正極活物質としてリチウム含有遷移金属酸化物、負極活物質として、正極活物質と異なる組成式を持つ負極活物質前駆体、及びリチウム塩を含む非水電解質からなる酸化還元系（例えば開放系（電解）または密閉系（電池））を充電することにより得る方法が好ましい。

【0021】リチウムイオンの挿入量は、特に限定されないが、負極活物質前駆体1g当り27~1340mAh（1~50mmol相当）が好ましい。特に、40~1070mAh（1.5~40mmol相当）が好ましい。そして、54~938mAh（2~35mmol相当）が最も好ましい。上記正極活物質と負極活物質の使用比率は、特に限定されないが、それぞれ有効当量が等しくなる様に設定することが好ましい（有効当量とは、サイクル性を実質的に維持できる当量のことである）。その際、正極活物質あるいは負極活物質のどちらかを多くすることも好ましい。充放電サイクルのカットオフ電圧は、使用する正極活物質や負極活物質の種類や組み合わせによって変わるので一義的には決められないが、放電電圧を高くでき、サイクル性を実質的に維持できる電圧が好ましい。

【0022】このようにして得られる負極活物質は、この前駆体の結晶の基本構造が変化したものであり、この変化は、好ましくはCuK α 線によるX線回折パターンの回折角（2 θ ）5~70度の範囲内でのX線回折極大ピークの強度の、1/5以下に変化することによって確認される変化である。特に1/10以下が好ましく、さらに1/20以下が最も好ましい。ここでいう強度0とは、実質的に負極活物質の前駆体がすべて充放電可能な負極活物質に変化したことを意味しており、具体的には、X線回折図形のノイズ（ベースライン）レベルのことである。さらに、上記メインピーク以外のピークの少なくとも一つの消滅、あるいは新しいピークの発現があることが好ましい。

【0023】このようにして得られる負極活物質は、一般に、リチウム含有遷移金属酸化物であって、且つその結晶が、CuK α 線によるX線回折パターンの回折角（2 θ ）5~70度の範囲内でのX線回折ピークの強度が、全て20~1000cpsの範囲にあることにより特徴づけられる基本構造を有するものである。ピーク強度は、20~800cpsが好ましく、さらに20~500cpsが好ましく、そして20~400cpsが最

も好ましい。上記のX線回折の測定条件として、40kV、120mA、スキャンスピード=32°/minである。また、標準化合物として、LiCoO₂のメインピーク 2 θ =18.9°（4.691Å）のシグナル強度は7990cpsであった。（LiCoO₂の合成法：Li₂CO₃とCoCO₃をLi/Co=1（モル比）になるように乳鉢にて混合し、磁性るつぽに移し、130℃1時間放置後、900℃6時間空気中にて焼成する。2℃/分にて冷却後、乳鉢にて平均粒子サイズはメジアン径で約7.5 μ mになるまで粉碎する。）該負極活物質の結晶形は、層状構造、スピネル構造やルチル構造ではなく、他の結晶構造を持つ物あるいは結晶構造を持たないものである。

【0024】更に、本発明で言う「負極活物質が充放電中に実質的にX線回折パターンが変化しない」とは、リチウムイオンの吸蔵・放出により結晶あるいは非晶質が膨張・収縮し、その結果、その結合距離や粒子の形態は変化するが、基本的な結晶あるいは非晶質構造は変化しないことを意味している。具体的には、充放電中、X線回折法のピーク値から求められる格子（面）間隔の変動範囲として-0.1~0.1Åが好ましく、さらに、-0.05~0.05Åが好ましい。また、ピーク強度比や半価幅は変動があっても良い。

【0025】上記のように、本発明のリチウムイオンを挿入された負極活物質のX線回折パターンは充放電を繰り返しても実質的には変化しない。例えば、負極活物質前駆体であるLiCoVO₄はV⁵⁺（Li⁺Co²⁺）O₄で表現される逆スピネル構造であるが、この酸化物に電気化学的にリチウムイオンを挿入すると結晶構造が変化し、2オングストロームあたりにブロードなピークを与える未知の結晶構造あるいは非晶質構造に変わる。この一旦変化した結晶構造あるいは非晶質構造は充放電を繰り返しても実質的に変化しない。このことは、前記の特開昭58-220362のように、「スピネル構造にリチウムイオンを挿入し過ぎると、スピネル構造が破壊され、未知の化合物に変化すると、二次電池の活物質として好ましくない。」という従来知見とは全く逆である。そして、この新しい構造の化合物は低い酸化還元電位を持っているので、負極活物質となり得ることを発見した。

【0026】本発明で用いられる正極活物質は可逆的にリチウムイオンを吸蔵・放出できる遷移金属酸化物でも良いが、リチウム含有遷移金属酸化物が好ましい。好ましいリチウム含有遷移金属酸化物正極活物質としては、リチウムを含有するTi、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mo及び/又はWを含む酸化物をあげることができる。正極活物質と負極活物質とは異なる組成式をもつことが好ましい。

【0027】本発明の正極活物質であるリチウム含有遷移金属酸化物は、リチウム化合物と一種又は二種以上の

遷移金属化合物とを、リチウム化合物／総遷移金属化合物のモル比が0.3～2.2になるように混合して合成されることが好ましい（但し、遷移金属とは、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Mo及びWから選ばれる少なくとも一種）。さらに、遷移金属としては、V、Cr、Mn、Fe、Co及びNiから選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。

【0028】本発明の正極活物質である上記リチウム含有遷移金属酸化物は、 Li_yMO_2 （ここでMはCo、Mn、Ni、V及びFeから選ばれる少なくとも一種を10 含む遷移金属、yは0.3～1.2の範囲にあり、そしてzは1.4～3の範囲にある）であることが好ましい。

【0029】本発明の好ましいリチウム含有金属酸化物の正極活物質としては、 Li_yCoO_2 、 Li_yNiO_2 、 $\text{Li}_y\text{Co}_a\text{Ni}_{1-a}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_y\text{Co}_b\text{V}_{1-b}\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_y\text{Co}_b\text{Fe}_{1-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_y\text{Mn}_c\text{Co}_{2-c}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_y\text{Mn}_c\text{Ni}_{2-c}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_y\text{Mn}_c\text{V}_{2-c}\text{O}_4$ 及び $\text{Li}_y\text{Mn}_c\text{Fe}_{2-c}\text{O}_4$ 、そして $\text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$ と MnO_2 との混合物、 $\text{Li}_{2y}\text{Mn}_2\text{O}_3$ と MnO_2 との混合物、及び $\text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{2y}\text{Mn}_2\text{O}_3$ と MnO_2 との混合物（但し、yは0.5～1.2の範囲にあり、aは0.1～0.9の範囲にあり、bは0.8～0.98の範囲にあり、cは1.6～1.96の範囲にあり、そしてzは2.01～5の範囲にある）を挙げることができる。

【0030】本発明の更に好ましいリチウム含有金属酸化物の正極活物質としては、 Li_yCoO_2 、 Li_yNiO_2 、 $\text{Li}_y\text{Co}_a\text{Ni}_{1-a}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_y\text{Co}_b\text{V}_{1-b}\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_y\text{Co}_b\text{Fe}_{1-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_y\text{Mn}_c\text{Co}_{2-c}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_y\text{Mn}_c\text{Ni}_{2-c}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_y\text{Mn}_c\text{V}_{2-c}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_y\text{Mn}_c\text{Fe}_{2-c}\text{O}_4$ （但し、yは0.7～1.04の範囲にあり、aは0.1～0.9の範囲にあり、bは0.8～0.98の範囲にあり、cは1.6～1.96の範囲にあり、そしてzは2.01～2.3の範囲にある）を挙げることができる。

【0031】本発明の最も好ましい上記リチウム含有遷移金属酸化物としては、 Li_yCoO_2 、 Li_yNiO_2 、 $\text{Li}_y\text{Co}_a\text{Ni}_{1-a}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_y\text{Co}_b\text{V}_{1-b}\text{O}_z$ （但し、yは0.7～1.1の範囲にあり、aは0.1～0.9の範囲にあり、bは0.9～0.98の範囲にあり、そしてzは2.01～2.3の範囲にある）を挙げることができる。さらに、yは0.7～1.04の範囲にあり、aは0.1～0.9の範囲にあり、bは0.9～0.98の範囲にあり、そしてzは2.02～2.3の範囲にあることが好ましい。ここで、上記のy値は、充放電開始前の値であり、充放電により増減する。本発明で用いられる正極活物質の酸化物は結晶性でも非晶質でも良いが、結晶性化合物 50

のほうが好ましい。

【0032】本発明において上記「正極活物質と負極活物質の組成式が異なる」とは、

1. 金属元素の組み合わせが異なる、また
2. 正極活物質 $\text{Li}_y\text{Co}_b\text{V}_{1-b}\text{O}_z$ と負極活物質 $\text{Li}_x\text{Co}_q\text{V}_{1-q}\text{O}_j$ の例では、yとx、bとqおよびzとjの値が同時に等しくないことを意味している。特に、bとq、zとjが同時に等しくないことを意味している。本発明で用いられる正極活物質と負極活物質はそれぞれの標準酸化還元電位が異なる化合物を組み合わせることが好ましい。

【0033】本発明の正極活物質は、遷移金属酸化物に化学的にリチウムイオンを挿入方法、遷移金属酸化物に電気化学的にリチウムイオンを挿入する方法やリチウム化合物と遷移金属化合物を混合、焼成することにより合成することができる。

【0034】本発明の正極活物質の合成に際し、遷移金属酸化物にリチウムイオンを挿入する方法としては、リチウム金属、リチウム合金やブチルリチウムと遷移金属酸化物と反応させることにより合成する方法が好ましい。本発明で使用される正極活物質は、リチウム化合物と遷移金属化合物を混合、焼成により合成することが特に好ましい。

【0035】また、本発明の負極活物質前駆体も、リチウム化合物と遷移金属化合物を混合、焼成する方法や溶液反応により合成することができるが、特に、焼成法が好ましい。本発明で用いられる焼成温度は、本発明で用いられる混合された化合物の一部が分解、熔融する温度であればよく、例えば250～2000℃が好ましく、特に350～1500℃が好ましい。本発明で用いられる焼成のガス雰囲気は、特に限定しないが、正極活物質では空気中あるいは酸素の割合が多いガス中（例えば、約30%以上）、負極活物質では空気中あるいは酸素の割合が少ないガス（例えば、約10%以下）あるいは不活性ガス（窒素ガス、アルゴンガス）中が好ましい。また、例えばリチウム化合物、バナジウム化合物やコバルト化合物を混合して焼成するとき、 LiVO_3 や Li_3VO_4 が生成してしまうことがある。この様に、合成過程で負極活物質前駆体としての活性が低い化合物を含むことがある。このような化合物は含んだままでも良いが、所望により除去してもよい。

【0036】本発明の負極活物質前駆体や正極活物質は、以下に記載されるリチウム化合物、遷移金属化合物の混合物を焼成することにより合成することが好ましい。例えば、リチウム化合物としては、酸素化合物、酸素酸塩やハロゲン化合物があげられる。遷移金属化合物としては、1価～6価の遷移金属酸化物、同遷移金属塩、同遷移金属錯塩が用いられる。

【0037】本発明で使用する事ができる好ましいリチウム化合物としては、酸化リチウム、水酸化リチウ

ム、炭酸リチウム、硝酸リチウム、硫酸リチウム、亜硫酸リチウム、リン酸リチウム、四ほう酸リチウム、塩素酸リチウム、過塩素酸リチウム、チオシアン酸リチウム、蟻酸リチウム、酢酸リチウム、蔞酸リチウム、クエン酸リチウム、乳酸リチウム、酒石酸リチウム、ピルビン酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、四ほう素酸リチウム、六弗化リン酸リチウム、弗化リチウム、塩化リチウム、臭化リチウム、沃化リチウムを挙げることができる。

【0038】本発明で使用するすることができる好ましい遷移金属化合物としては、 TiO_2 、チタン酸リチウム、アセチルアセトナトチタニル、四塩化チタン、四沃化チタン、蔞酸チタニルアンモニウム、 VO_d ($d=2\sim 2.5$ $d=2.5$ の化合物は五酸化バナジウム)、 VO_d のリチウム化合物、水酸化バナジウム、メタバナジン酸アンモニウム、オルトバナジン酸アンモニウム、ピロバナジン酸アンモニウム、オキソ硫酸バナジウム、オキシ三塩化バナジウム、四塩化バナジウム、クロム酸リチウム、クロム酸アンモニウム、クロム酸コバルト、クロムアセチルアセトナート、 MnO_2 、 Mn_2O_3 、水酸化マンガン、炭酸マンガン、硝酸マンガン、硫酸マンガン、硫酸マンガンアンモニウム、亜硫酸マンガン、リン酸マンガン、ほう酸マンガン、塩素酸マンガン、過塩素酸マンガン、チオシアン酸マンガン、蟻酸マンガン、酢酸マンガン、蔞酸マンガン、クエン酸マンガン、乳酸マンガン、酒石酸マンガン、ステアリン酸マンガン、弗化マンガン、塩化マンガン、臭化マンガン、沃化マンガン、マンガンアセチルアセトナート、酸化鉄(2、3価)、四三酸化鉄、水酸化鉄(2、3価)、塩化鉄(2、3価)、臭化鉄(2、3価)、沃化鉄(2、3価)、硫酸鉄(2、3価)、硫酸鉄アンモニウム(2、3価)、硝酸鉄(2、3価)、リン酸鉄(2、3価)、過塩素酸鉄、塩素酸鉄、酢酸鉄(2、3価)、クエン酸鉄(2、3価)、クエン酸鉄アンモニウム(2、3価)、蔞酸鉄(2、3価)、蔞酸鉄アンモニウム(2、3価)、

【0039】 CoO 、 Co_2O_3 、 Co_3O_4 、 $LiCoO_2$ 、炭酸コバルト、塩基性炭酸コバルト、水酸化コバルト、硫酸コバルト、硝酸コバルト、亜硫酸コバルト、過塩素酸コバルト、チオシアン酸コバルト、蔞酸コバルト、酢酸コバルト、弗化コバルト、塩化コバルト、臭化コバルト、沃化コバルト、ヘキサアンミンコバルト錯塩(塩として、硫酸、硝酸、過塩素酸、チオシアン酸、蔞酸、酢酸、弗素、塩素、臭素、沃素)、酸化ニッケル、水酸化ニッケル、炭酸ニッケル、塩基性炭酸ニッケル、硫酸ニッケル、硝酸ニッケル、弗化ニッケル、塩化ニッケル、臭化ニッケル、沃化ニッケル、蟻酸ニッケル、酢酸ニッケル、ニッケルアセチルアセトナート、酸化銅(1、2価)、水酸化銅、硫酸銅、硝酸銅、蔞酸銅、弗化銅、塩化銅、塩化アンモニウム銅、臭化銅、沃

化銅、蟻酸銅、酢酸銅、蔞酸銅、くえん酸銅、オキシ塩化ニオブ、五塩化ニオブ、五沃化ニオブ、一酸化ニオブ、二酸化ニオブ、三酸化ニオブ、五酸化ニオブ、蔞酸ニオブ、ニオブメトキシド、ニオブエトキシド、ニオブプロポキシド、ニオブブトキシド、ニオブ酸リチウム、 MoO_3 、 MoO_2 、 $LiMo_2O_4$ 、五塩化モリブデン、モリブデン酸アンモニウム、モリブデン酸リチウム、モリブドリン酸アンモニウム、酸化モリブデンアセチルアセトナート、 WO_2 、 WO_3 、タングステン酸、タングステン酸アンモニウム、タングストリン酸アンモニウムを挙げることができる。

【0040】本発明で使用するすることができる特に好ましい遷移金属化合物としては、 TiO_2 、蔞酸チタニルアンモニウム、 VO_d ($d=2\sim 2.5$)、 VO_d のリチウム化合物、メタバナジン酸アンモニウム、 MnO_2 、 Mn_2O_3 、水酸化マンガン、炭酸マンガン、硝酸マンガン、硫酸マンガンアンモニウム、酢酸マンガン、蔞酸マンガン、クエン酸マンガン、酸化鉄(2、3価)、四三酸化鉄、水酸化鉄(2、3価)、酢酸鉄(2、3価)、クエン酸鉄(2、3価)、クエン酸鉄アンモニウム(2、3価)、蔞酸鉄(2、3価)、蔞酸鉄アンモニウム(2、3価)、 CoO 、 Co_2O_3 、 Co_3O_4 、 $LiCoO_2$ 、炭酸コバルト、塩基性炭酸コバルト、水酸化コバルト、蔞酸コバルト、酢酸コバルト、酸化ニッケル、水酸化ニッケル、炭酸ニッケル、塩基性炭酸ニッケル、硫酸ニッケル、硝酸ニッケル、酢酸ニッケル、酸化銅(1、2価)、水酸化銅、酢酸銅、クエン酸銅、 MoO_3 、 MoO_2 、 $LiMo_2O_4$ 、 WO_2 、 WO_3 を挙げることができる。

【0041】本発明で使用するすることができる特に好ましいリチウム化合物と遷移金属化合物の組合せとして、酸化リチウム、水酸化リチウム、炭酸リチウム、酢酸リチウムと VO_d ($d=2\sim 2.5$)、 VO_d のリチウム化合物、メタバナジン酸アンモニウム、 MnO_2 、 Mn_2O_3 、水酸化マンガン、炭酸マンガン、硝酸マンガン、酸化鉄(2、3価)、四三酸化鉄、水酸化鉄(2、3価)、酢酸鉄(2、3価)、クエン酸鉄(2、3価)、クエン酸鉄アンモニウム(2、3価)、蔞酸鉄(2、3価)、蔞酸鉄アンモニウム(2、3価)、 CoO 、 Co_2O_3 、 Co_3O_4 、 $LiCoO_2$ 、炭酸コバルト、塩基性炭酸コバルト、水酸化コバルト、硫酸コバルト、硝酸コバルト、酸化ニッケル、水酸化ニッケル、炭酸ニッケル、塩基性炭酸ニッケル、硫酸ニッケル、硝酸ニッケル、酢酸ニッケル、 MoO_3 、 MoO_2 、 $LiMo_2O_4$ 、 WO_3 を挙げることができる。

【0042】リチウム化合物や遷移金属化合物の他に、一般に、 Ca^{2+} のようにイオン伝導性を高める化合物(例えば、炭酸カルシウム、塩化カルシウム、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、硫酸カルシウム、硝酸カルシウム、酢酸カルシウム、蔞酸カルシウム、クエン酸

ルシウム、磷酸カルシウム)あるいは、P、B、Siを含むような非晶質形成剤(例えば、 P_2O_5 、 Li_3PO_4 、 H_3BO_3 、 SiO_2 など)と混合して焼成しても良い。また、Na、K、Mgなどのアルカリ金属イオンおよび/またはSn、Al、Ga、Ge、Ce、In、Biなどを含む化合物(例えば、それぞれの酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩など)と混合して焼成しても良い。なかでも、炭酸カルシウムあるいは P_2O_5 と混合して焼成することが好ましい。添加量は特に限定されないが、0.2~10モル%が好ましい。

【0043】本発明で用いる正極活物質や負極活物質材料の平均粒子サイズは特に限定されないが、0.03~50 μm が好ましい。所定の粒子サイズにするには、公知の粉砕機や分級機を使用することができる。例えば、乳鉢、ボールミル、振動ボールミル、衛星ボールミル、旋回気流型ジェットミルや篩などを挙げることができる。

【0044】上記焼成されて得られた化合物の化学式は、測定方法として誘導結合プラズマ(ICP)発光分光分析法、簡便法として、焼成前後の粉体の重量差から算出した。

【0045】上記のようにして得られる、本発明で用いられる正極活物質や負極活物質はいずれも充放電により、リチウムイオンを吸蔵・放出し、遷移金属の価数に変化する化合物と考えられる。従って、本発明の負極活物質は、リチウム金属やリチウム合金などの金属負極活物質のように充放電によりリチウムの析出、溶解する方式とは根本的に異なる概念の負極活物質である。また、同様に、炭素質化合物と比較しても、炭素は明確に価数を変える化合物ではなく、また、高い導電性を有して、充電時にリチウム金属を析出し易い化合物である。従って、本発明の負極活物質は、リチウム金属や炭素質材料とは根本的に異なる概念の負極活物質である。

【0046】本発明の負極活物質と共に使用できる材料としては、リチウム金属、リチウム合金(Al、Al-Mn(米国特許第4,820,599号)、Al-Mg(特開昭57-98977号公報)、Al-Sn(特開昭63-6742号公報)、Al-In、Al-Cd(特開平1-144573号公報)などやリチウムイオンまたはリチウム金属を吸蔵・放出できる焼成炭素質化合物(例えば、特開昭58-209864号公報、特開昭61-214417号公報、特開昭62-88269号公報、特開昭62-216170号公報、特開昭63-13282号公報、特開昭63-24555号公報、特開昭63-121247号公報、特開昭63-121257号公報、特開昭63-155568号公報、特開昭63-276873号公報、特開昭63-314821号公報、特開平1-204361号公報、特開平1-221859号公報、特開平1-274360号公報など)があげられる。上記リチウム金属やリチウム合金の

併用目的は、リチウムイオンを電池内で挿入させるためのものであり、電池反応として、リチウム金属などの溶解・析出反応を利用するものではない。

【0047】電極合剤には、導電剤や結着剤やフィラーなどを添加することができる。導電剤は、構成された電池において、化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば何でもよい。通常、天然黒鉛(鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛など)、人工黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維や金属(銅、ニッケル、アルミニウム、銀(特開昭63-148554号公報)など)粉、金属繊維あるいはポリフェニレン誘導体(特開昭59-20971号公報)などの導電性材料を1種またはこれらの混合物として含ませることができる。黒鉛とアセチレンブラックの併用がとくに好ましい。その添加量は、特に限定されないが、1~50重量%が好ましく、特に2~30重量%が好ましい。カーボンや黒鉛では、2~15重量%が特に好ましい。

【0048】結着剤としては、多糖類、熱可塑性樹脂及びゴム弾性を有するポリマーを一種またはこれらの混合物を用いることができる。好ましい例としては、でんぷん、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ジアセチルセルロース、ポリビニルクロリド、ポリビニルピロリドン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ弗化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー(EPDM)、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム、ポリブタジエン、フッ素ゴム及びポリエチレンオキsidを挙げることができる。また、多糖類のようにリチウムと反応するような官能基を含む化合物を用いるときは、例えば、イソシアネート基のような化合物を添加してその官能基を失活させることが好ましい。その結着剤の添加量は、特に限定されないが、1~50重量%が好ましく、特に2~30重量%が好ましい。フィラーは、構成された電池において、化学変化を起こさない繊維状材料であれば何でも用いることができる。通常、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素などの繊維が用いられる。フィラーの添加量は特に限定されないが、0~30重量%が好ましい。

【0049】電解質は、一般に、溶媒と、その溶媒に溶解するリチウム塩(アニオンとリチウムカチオン)とから構成されている。溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、ギ酸メチル、酢酸メチル、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、1,3-ジオキソラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、ニトロメタン、エチルモノグ

ライム、リン酸トリエステル（特開昭60-23973号公報）、トリメトキシメタン（特開昭61-4170号公報）、ジオキソラン誘導体（特開昭62-15771号公報、特開昭62-22372号公報、特開昭62-108474号公報）、スルホラン（特開昭62-31959号公報）、3-メチルー2-オキサゾリジノン（特開昭62-44961号公報）、プロピレンカーボネート誘導体（特開昭62-290069号公報、同62-290071号公報）、テトラヒドロフラン誘導体（特開昭63-32872号公報）、エチルエーテル（特開昭63-62166号公報）、1, 3-プロパンサルトン（特開昭63-102173号公報）などの非プロトン性有機溶媒を挙げることができ、これらの一種または二種以上を混合して使用する。これらの溶媒に溶解するリチウム塩のカチオンとしては、例えば、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 CF_3SO_3^- 、 CF_3CO_2^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}^{2-}$ （特開昭57-74974号公報）、 $(1, 2\text{-ジメトキシエタン})_2\text{ClO}_4^-$ （特開昭57-74977号公報）、低級脂肪族カルボン酸イオン（特開昭60-41773号公報）、 AlCl_4^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- （特開昭60-247265号公報）、クロロボラン化合物のアニオン（特開昭61-165957号公報）、四フェニルホウ酸イオン（特開昭61-214376号公報）を挙げることができ、これらの一種または二種以上を使用することができる。なかでも、プロピレンカーボネートあるいはエチレンカーボネートと1, 2-ジメトキシエタンおよび/あるいはジエチルカーボネートの混合液に LiCF_3SO_3 、 LiClO_4 、 LiBF_4 および/あるいは LiPF_6 を含

【0050】これら電解質を電池内に添加する量は、特に限定されないが、正極活物質や負極活物質の量や電池のサイズによって必要量用いることができる。溶媒の体積比率は、特に限定されないが、プロピレンカーボネートあるいはエチレンカーボネート対1, 2-ジメトキシエタンおよび/あるいはジエチルカーボネートの混合液の場合、0.4/0.6~0.6/0.4（1, 2-ジメトキシエタンとジエチルカーボネートを両用するときの混合比率は0.4/0.6~0.6/0.4）が好ましい。支持電解質の濃度は、特に限定されないが、電解液1リットル当たり0.2~3モルが好ましい。

【0051】また、電解液の他に次の様な固体電解質も用いることができる。固体電解質としては、無機固体電解質と有機固体電解質に分けられる。無機固体電解質には、 Li の窒化物、ハロゲン化物、酸素酸塩などがよく知られている。なかでも、 Li_3N 、 LiI 、 Li_5NI_2 、 $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$ 、 LiSiO_4 、 $\text{LiSiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ （特開昭49-81899号公報）、 $x\text{Li}_3\text{PO}_4 - (1-x)\text{Li}_4\text{SiO}$

4（特開昭59-60866号公報）、 Li_2SiS_3 （特開昭60-501731号公報）、硫化リン化合物（特開昭62-82665号公報）などが有効である。

【0052】有機固体電解質では、ポリエチレンオキサイド誘導体か該誘導体を含むポリマー（特開昭63-135447号公報）、ポリプロピレンオキサイド誘導体あるいは該誘導体を含むポリマー、イオン解離基を含むポリマー（特開昭62-254302号公報、特開昭62-254303号公報、特開昭63-193954号公報）、イオン解離基を含むポリマーと上記非プロトン性電解液の混合物（米国特許番号4, 792, 504、米国特許番号4, 830, 939、特開昭62-22375号公報、特開昭62-22376号公報、特開昭63-22375号公報、特開昭63-22776号公報、特開平1-95117号公報）、リン酸エステルポリマー（特開昭61-256573号公報）、非プロトン性極性溶媒を含有させた高分子マトリックス材料（米国特許番号4, 822, 70号、米国特許番号4, 830, 939号、特開昭63-239779号公報、特願平2-30318号公報、特願平2-78531号公報）が有効である。さらに、ポリアクリロニトリルを電解液に添加する方法もある（特開昭62-278774号公報）。また、無機と有機固体電解質を併用する方法（特開昭60-1768号公報）も知られている。

【0053】セパレーターとしては、大きなイオン透過度を持ち、所定の機械的強度を持ち、絶縁性の薄膜が用いられる。耐有機溶剤性と疎水性からポリプロピレンなどのオレフィン系ポリマーあるいはガラス繊維あるいはポリエチレンなどからつくられたシートや不織布が用いられる。セパレーターの孔径は、一般に電池用として用いられる範囲が用いられる。例えば、0.01~10 μm が用いられる。セパレーターの厚みは、一般に電池用の範囲で用いられる。例えば、5~300 μm が用いられる。

【0054】また、放電や充放電特性を改良する目的で、他の化合物を電解質に添加しても良い。例えば、ピリジン（特開昭49-108525号公報）、トリエチルフォスファイト（特開昭47-4376号公報）、トリエタノールアミン（特開昭52-72425号公報）、環状エーテル（特開昭57-152684号公報）、エチレンジアミン（特開昭58-87777号公報）、 n -グライム（特開昭58-87778号公報）、ヘキサリン酸トリアミド（特開昭58-87779号公報）、ニトロベンゼン誘導体（特開昭58-214281号公報）、硫黄（特開昭59-8280号公報）、キノンイミン染料（特開昭59-68184号公報）、 N -置換オキサゾリジノンと N, N' -置換イミダリジノン（特開昭59-154778号公報）、エチレングリコールジアルキルエーテル（特開昭59-205167号公報）、第四級アンモニウム塩（特開昭60

ー30065号公報)、ポリエチレングリコール(特開昭60-41773号公報)、ピロール(特開昭60-79677)、2-メトキシエタノール(特開昭60-89075号公報)、 $AlCl_3$ (特開昭61-88466号公報)、導電性ポリマー電極活物質のモノマー(特開昭61-161673号公報)、トリエチレンホスホルアミド(特開昭61-208758号公報)、トリアルキルホスフィン(特開昭62-80976号公報)、モルホリン(特開昭62-80977号公報)、カルボニル基を持つアリアル化合物(特開昭62-86673号公報)、1,2-クラウン-4のようなクラウンエーテル類(フィジカルレビュー(Physical Review) B、42巻、6424頁(1990年))、ヘキサメチルホスホリクトリアミドと4-アルキルモルホリン(特開昭62-217575号公報)、二環性の三級アミン(特開昭62-217578号公報)、オイル(特開昭62-287580号公報)、四級ホスホニウム塩(特開昭63-121268号公報)、三級スルホニウム塩(特開昭63-121269号公報)などを挙げることができる。

【0055】また、電解液を不燃性にするために含ハロゲン溶媒、例えば、四塩化炭素、三弗化塩化エチレンを電解液に含ませることができる(特開昭48-36,632)。また、高温保存に適性をもたせるために電解液に炭酸ガスを含ませることができる(特開昭59-134567号公報)。

【0056】また、正極や負極の合剤には電解液あるいは電解質を含ませることができる。例えば、前記イオン導電性ポリマーやニトロメタン(特開昭48-36633号公報)、電解液(特開昭57-124870号公報)を含ませる方法が知られている。

【0057】また、正極活物質の表面を改質することができる。例えば、金属酸化物の表面をエステル化剤により処理(特開昭55-163779号公報)したり、キレート化剤で処理(特開昭55-163780号公報)、導電性高分子(特開昭58-163188号公報、同59-14274号公報)、ポリエチレンオキサイドなど(特開昭60-97561号公報)により処理することが挙げられる。また、負極活物質の表面を改質することもできる。例えば、イオン導電性ポリマーやポリアセチレン層を設ける(特開昭58-111276号公報)、あるいは $LiCl$ (特開昭58-142771号公報)などにより処理することが挙げられる。

【0058】電極活物質の集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば何でもよい。例えば、正極には、材料としてステンレス鋼、ニッケル、アルミニウム、チタン、焼成炭素などの他に、アルミニウムやステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたもの、負極には、材料としてステンレス鋼、ニッケル、銅、チタン、

アルミニウム、焼成炭素などの他に、銅やステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたもの)、 $Al-Cd$ 合金などが用いられる。これらの材料の表面を酸化することも用いられる。形状は、フォイルの他、フィルム、シート、ネット、パンチされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群の成形体などが用いられる。厚みは、特に限定されないが、1~500 μm のものが用いられる。

【0059】電池の形状はコイン、ボタン、シート、シリンダー、角などいずれにも適用できる。電池の形状がコインやボタンのときは、正極活物質や負極活物質の合剤はペレットの形状に圧縮されて主に用いられる。そのペレットの厚みや直径は電池の大きさにより決められる。また、電池の形状がシート、シリンダー、角のとき、正極活物質や負極活物質の合剤は、集電体の上に塗布(コート)、乾燥、圧縮されて、主に用いられる。塗布方法は、一般的な方法を用いることができる。例えば、リバースロール法、ダイレクトロール法、ブレード法、ナイフ法、エクストルージョン法、カーテン法、グラビア法、バー法、ディップ法及びスクイズ法を挙げることができる。ブレード法、ナイフ法及びエクストルージョン法が好ましい。塗布は、0.1~100m/分の速度で実施されることが好ましい。この際、合剤の溶液物性、乾燥性に合わせて、上記塗布方法を選定することにより、良好な塗布層の表面状態を得ることができる。その塗布層の厚み、長さや巾は、電池の大きさにより決められるが、塗布層の厚みは、ドライ後の圧縮された状態で、1~2000 μm が特に好ましい。

【0060】ペレットやシートの乾燥又は脱水方法としては、一般に採用されている方法を利用することができる。特に、熱風、真空、赤外線、遠赤外線、電子線及び低湿風を単独あるいは組み合わせて用いることが好ましい。温度は80~350 $^{\circ}C$ の範囲が好ましく、特に100~250 $^{\circ}C$ の範囲が好ましい。含水量は、電池全体で2000ppm以下が好ましく、正極合剤、負極合剤や電解質ではそれぞれ500ppm以下にすることがサイクル性の点で好ましい。ペレットやシートのプレス法は、一般に採用されている方法を用いることができるが、特に金型プレス法やカレンダープレス法が好ましい。プレス圧は、特に限定されないが、0.2~3t/cm²が好ましい。カレンダープレス法のプレス速度は、0.1~50m/分が好ましい。プレス温度は、室温~200 $^{\circ}C$ が好ましい。

【0061】該合剤シートは、巻いたり、折ったりして缶に挿入し、缶とシートを電気的に接続し、電解液を注入し、封口板を用いて電池缶を形成する。このとき、安全弁を封口板として用いることができる。安全弁の他、従来から知られている種々の安全素子を備えつけても良い。例えば、過電流防止素子として、ヒューズ、バイメタル、PTC素子などが用いられる。また、安全弁のほ

かに電池缶の内圧上昇の対策として、電池缶に切込を入れる方法、ガスケット亀裂方法あるいは封口板亀裂方法を利用することができる。また、充電機に過充電や過放電対策を組み込んだ回路を具備させても良い。缶やリード板は、電気伝導性をもつ金属や合金を用いることができる。例えば、鉄、ニッケル、チタン、クロム、モリブデン、銅、アルミニウムなどの金属あるいはそれらの合金が用いられる。キャップ、缶、シート、リード板の溶接法は、公知の方法（例、直流又は交流の電気溶接、レーザー溶接、超音波溶接）を用いることができる。封口用シール剤は、アスファルトなどの従来から知られている化合物や混合物を用いることができる。

【0062】

【実施例】以下に具体例をあげ、本発明をさらに詳しく説明するが、発明の主旨を越えない限り、本発明は実施例に限定されるものではない。

【0063】【実施例1】正極活物質として上記(k) LiCoO_2 を82重量%、導電剤として鱗片状黒鉛を12重量%、結着剤としてポリテトラフルオロエチレンを6重量%の混合比で混合した合剤を圧縮成形させた正極ペレット(13mmφ、0.35g)をドライボックス(露点-40~-70℃、乾燥空気)中で遠赤外線ヒーターにて充分脱水後、正極材料として用いた。表1に示した負極活物質前駆体を82重量%、導電剤として鱗片状黒鉛を12重量%、結着剤として、ポリ弗化ビニリデンを6重量%の混合比で混合した合剤を圧縮成形させ

た負極ペレット(13mmφ、0.060g)を上記と同じドライボックス中で遠赤外線ヒーターにて充分脱水後、負極材料として用いた。集電体は、正・負極缶ともに80μm厚のSUS316のネットをコイン缶に溶接して用いた。電解質として1mol/l LiPF_6 (エチレンカーボネとジエチルカーボネートの等容量混合液)を250μl用い、更に、セパレーターとして微孔性のポリプロピレンシートとポリプロピレン不織布を用いて、その電解液を不織布に含浸させて用いた。そして、図1の様なコイン型リチウム電池を上記と同じドライボックス中で作製した。

【0064】図1において、負極合剤ペレット2が、負極封口板1とセパレーター3間に、封入され、集電体5を有する正極ケース6とセパレーター3間に、正負極合剤ペレット4が封入されており、そして負極封口板1の外縁と正極ケース6の外縁の間には、ガスケット7が設けられている。このリチウム電池を0.75mA/cm²の定電流密度にて、3.9~1.8Vの範囲で充放電試験を行なった。(充電を3.9Vまで行ない、そして放電を1.8Vまで行なった(1サイクル)。試験はすべて充電からはじめた。)

【0065】表1に示した負極活物質前駆体の焼成条件は、すべて800℃、6時間、空気中にて焼成した。その材料組成を表1に示し、評価結果を表2に示す。

【0066】

【表1】

表1

No.	(ア)	(イ)	(ウ)	(エ)	(ケ)	(コ)	(サ)
1	b	c	1	-	LiVO _{3.1}	5.6	4.8
2	a	h	1	-	LiTiO _{2.3}	4.8	4.1
3	-	c/d	0	0.5/0.5	CoVO _{3.7}	5.2	3.7
4	b	c/d	0.5	0.5/0.5	LiCoVO _{4.0}	5.8	2.8
5	b	c/d	1	0.5/0.5	LiCo _{0.5} VO ₅ O _{2.1}	5.8	4.2
6	b	c/e	0.5	0.5/0.5	LiNiVO _{4.0}	5.6	4.2
7	b	c/e	0.75	0.5/0.5	Li _{0.75} Ni _{0.5} VO ₅ O _{2.1}	5.3	3.8
8	b	c/e	1.75	0.5/0.5	Li _{1.75} Ni _{0.5} VO ₅ O _{2.4}	5.0	4.0
9	a	c/h	1	0.5/0.5	LiTi _{0.5} VO ₅ O _{2.0}	3.4	2.5
10	a	g/h	1	0.5/0.5	LiMn _{0.5} VO ₅ O _{2.5}	4.2	3.2
11	a	f/g	1	0.5/0.5	LiFe _{0.5} Mn _{0.5} O _{2.1}	4.8	3.4
12	b	c/d	1	0.75/0.25	LiCo _{0.25} VO _{7.5} O _{2.8}	4.9	4.1
13	b	c/e	1	0.75/0.25	LiNi _{0.25} VO _{7.5} O _{2.7}	4.8	3.2
14	a	c/e	1	0.95/0.05	LiNi _{0.05} VO _{9.5} O _{3.1}	5.6	4.6
15	a	c/f	1	0.95/0.05	LiFe _{0.05} VO _{9.5} O _{3.1}	5.5	4.6
16	a	c/g	1	0.95/0.05	LiMn _{0.05} VO _{9.5} O _{3.0}	5.4	4.5
17	a	c/i	1	0.95/0.05	LiCa _{0.05} VO _{9.5} O _{3.2}	5.8	4.3
18	b	c/d	1	0.25/0.75	LiCo _{0.75} VO _{2.5} O _{1.9}	3.2	2.9
19	a	c/g/h	1	0.25/0.25/0.5	LiMn _{0.25} Ti _{0.5} VO _{2.5} O _{2.6}	4.6	3.5

【0067】上記表1で示された略号は、下記のとおりである(表2及び表5も同様)。(ア)リチウム化合物、(イ)遷移金属化合物、(ウ)リチウム化合物/遷移金属化合物の合計 モル比、(エ)遷移金属化合物モル比、(ケ)負極活物質前駆体、(コ)1サイクル目の充電後の負極活物質のリチウムの原子数(Li_xMO_jのxの値)、(サ)1サイクル目の充電及び放電後の負極活物質のリチウムの原子数(Li_xMO_jのxの値)、使用した化合物の略号:(a) LiOH、(b) Li₂CO₃、(c) NH₄VO₃、(d) CoC

O₃、(e) NiCO₃ · 2Ni(OH)₂ · 4H₂O、(f) Fe(C₂O₄)₂ · 2H₂O、(g) MnCO₃、(h) (NH₄)₂TiO(C₂O₄)₂ · 2H₂O、(i) CaCO₃、(j) P₂O₅、(k) LiCoO₂、(l) LiCo_{0.5}Ni_{0.5}O₂、(m) LiCo_{0.95}V_{0.05}O_{2.07} (n) LiMn₂O₄

【0068】

【表2】

表2

No.	(ケ)	(オ)	(カ)	(キ)	(ク)
1	LiVO_3	95	74	2.8	20
2	LiTiO_2	75	78	3.0	20
3	CoVO_3	158	70	2.6	15
4	LiCoVO_4	400	77	3.0	35
5	$\text{LiCo}_{0.6}\text{V}_{0.4}\text{O}_2$	200	86	2.7	40
6	LiNiVO_4	183	85	2.8	40
7	$\text{Li}_{0.75}\text{Ni}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_2$	193	93	2.7	40
8	$\text{Li}_{1.75}\text{Ni}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_2$	129	98	2.6	80
9	$\text{LiTi}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_2$	94	88	2.9	40
10	$\text{LiMn}_{0.6}\text{V}_{0.4}\text{O}_2$	86	97	2.8	50
11	$\text{LiFe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$	171	45	2.2	10
12	$\text{LiCo}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{O}_2$	113	95	2.9	80
13	$\text{LiNi}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{O}_2$	186	95	2.8	60
14	$\text{LiNi}_{0.05}\text{V}_{0.95}\text{O}_3$	102	82	2.9	40
15	$\text{LiFe}_{0.05}\text{V}_{0.95}\text{O}_3$	96	82	3.0	40
16	$\text{LiMn}_{0.05}\text{V}_{0.95}\text{O}_3$	102	95	2.8	50
17	$\text{LiCa}_{0.05}\text{V}_{0.95}\text{O}_3$	217	90	2.7	35
18	$\text{LiCo}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{O}_2$	30	73	2.2	15
19	$\text{LiMn}_{0.25}\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.25}\text{O}_2$	137	96	2.7	45

【0069】上記表2で示された略号は、下記のとおりである（表3～6も同様）。評価項目として、（オ）第2サイクルめの放電容量（負極活物質材料1g当りmAh）、（カ）第2サイクルめのクーロン効率（%）、（キ）2サイクルめの平均放電電圧（V）、（ク）サイクル数（最高容量の60%の容量になるまでのサイクル数）。

*

【0070】【実施例2】負極活物質材料の焼成条件は、900℃、6時間、空气中；900℃、6時間、アルゴン中；及び660℃、6時間、空气中の三つの条件で行なった以外は、実施例1のNo. 5と同様に電池を作成した。その結果を表3に示す。

【0071】

【表3】

表3

No.	焼成温度	焼成環境	(オ)	(カ)	(キ)	(ク)
20	900℃	空气中	254	90	2.8	40
21	〃	アルゴン中	222	87	2.7	40
22	600	空气中	300	98	2.8	60

【0072】【実施例3】負極活物質前駆体として、 P_{50}O_5 の添加した以外は、実施例1のNo. 5と同様に

電池を作成した。その結果を表3に示す。

【0073】

* 【表4】

*

表4

No.	P ₂ O ₅ 添加量	(オ)	(カ)	(キ)	(ク)
23(5)	0	200	86	2.7	40
24	5tA%	251	90	2.8	50

【0074】【実施例4】正極活物質として、(k)～ ※【0075】
(n)を用いた以外は、実施例1のNo. 4と同様に電 【表5】
池を作成した。その結果を表5に示す。 ※

表5

No.	正極活物質	(オ)	(カ)	(キ)	(ク)
25(4)	k	400	77	3.0	35
26	l	250	85	2.8	45
27	m	232	92	2.9	55
28	n	151	95	3.0	65

【0076】【実施例5】リチウム金属(6mgの薄 ★表6に示す。
片)と負極活物質前駆体を圧着させることによりリチウ 【0077】
ムイオンを挿入してコイン型電池を構成した以外は、実 【表6】
施例1のNo. 5と同様に電池を作成した。その結果を★

表6

No.	(オ)	(カ)	(キ)	(ク)
29	202	87	2.8	40

【0078】【比較例1】負極活物質として、1. ルチ トそして電池を作成した。そして実施例1と同じ充放電
ル型WO₂、2. スピネル型Fe₃O₄、3. 層状Li 試験を実施した。その結果を表7に示す。
Ni_{0.5}Co_{0.5}O₂ (充放電は2.5～1.0V)を 40 【0079】
用いた以外は、実施例-1と同ようにして合剤、ペレッ 【表7】

表 7

No.	負極活物質	充放電範囲	(オ)	(カ)	(キ)	(ク)
30	1	3.9~1.8V	55	65	2.4	10
31	2	//	600	78	2.3	6
32	3	2.5~1.0	115	80	1.7	20

【0080】〔X線回折測定〕実施例1のNo. 4のテストにおける負極活物質前駆体、前駆体に1サイクルの充放電を行なったもの（充電により負極活物質となり、これを1サイクル後の負極活物質という、1.8Vにて停止）及び前駆体に10サイクルの充放電を行なったもの、10サイクル後の負極活物質（1.8Vにて停止）のX線回折測定を行なった。その結果を図2に示す。1で示されるパターンが負極活物質前駆体、2で示されるパターンが1サイクル後の負極活物質及び3で示されるパターンが10サイクル後の負極活物質である。

【0081】次に、比較例1のテストにおける負極活物質前駆体（ルチル型WO₂、スピネル型Fe₃O₄の充放電前、1サイクル後と10サイクル後の各1.8VのX線回折を測定した。その結果をそれぞれ図3と図4に示す。それぞれ、1で示されるパターンが負極活物質前駆体、2で示されるパターンが1サイクル後及び3で示されるパターンが10サイクル後の負極活物質である。

【0082】〔安全性の評価〕実施例1のNo.4のコイン電池を50個作成し、次の安全性テストを実施した。コイン電池50個を5mA/cm²の条件で20サイクル充放電を繰り返した後、電池を分解して負極ペレットを60%RH空気中に取り出し、自然発火するかどうかのテストを実施した。比較サンプルとして、下記の比較例2で作製したコイン電池を用いて、上記実施例1のNo.4のコイン電池と同様のテストを行なった。

〔比較例2〕負極活物質として、Li-Al合金（80%-20%重量比、15mmφ、0.6mm厚）を用いて、コイン電池を50個作製した。実施例1のNo.4と比較例2の評価結果から、本発明の化合物では、全ての電池において発火は認められなかったのに対し、比較例2では、32個の負極ペレットが発火した。このことから、本発明の負極活物質は、安定なものであることが分かった。

【0083】実施例1~5と比較例1の結果、本発明の化合物では、放電電圧が高く、充放電サイクルが長く、かつ放電容量が大きいことが明らかとなった。また、実施例5において、金属箔上にブレード法、ナイフ法やエクストルージョン法でコートされた合剤を打ち抜いて正及び負極ペレットを作成した以外は実施例1のNo. 4

と同様に電池を作成し、同様のテストを行なったが、実施例1のNo. 4と同様の結果で、正及び負極ペレットの作成方法に関係なく優れた特性の電池が得られることが明らかとなった。

【0084】X線回折測定の結果、図2~4に示す様に、本発明の負極活物質前駆体のX線回折パターン（図2）は、リチウムイオン挿入（充電）により、変化（ピーク位置、ピーク高さ）しているが、充電を繰り返しても実質的に変化していないことが分かる。一方、比較例1のルチル型WO₂（図3）は充放電を繰り返しても、充電初期（2サイクルめ）はX線回折パターンは実質的には変わらなかったが、10サイクルめには、変化が認められ、サイクル性に劣ることが分かった。また、比較例1のスピネル型Fe₃O₄（図4）では、充電初期（2サイクルめ）からX線回折パターンの変化が見られ、10サイクルめにも変化が認められており、サイクル性が充分とは言えない。

【0085】また、本発明の負極活物質であるリチウム含有遷移金属酸化物のペレット密度は2.5~2.8であり、焼成炭素質材料のそれが1.1~1.4に対して2倍程大きく、また、重量当りの放電容量も2~3倍程大きく、本発明の負極活物質の体積当りの放電容量が焼成炭素質材料のそれより4倍程大きくなることも判った。

【0086】

〔発明の効果〕遷移金属酸化物にリチウムイオンを挿入した負極活物質、リチウム含有遷移金属酸化物等の正極活物質、電解質にリチウム塩を含む非水電解質を用いた、本発明の非水二次電池は、高い放電作動電圧、大きな放電容量、そして長い充放電サイクル寿命（良好な充放電サイクル特性）を有する。本発明の負極活物質は、遷移金属酸化物にリチウムイオンを挿入することにより、X線回折図形は変化しているが、充放電によりそれ以上は変化しない状態のリチウムイオン挿入遷移金属酸化物である。この負極活物質は、それ自体電位が低く、安定であることから、負極活物質として好適で、電池とした場合に高い放電作動電圧を得られ易く、さらに大きな放電容量、そして長い充放電サイクル寿命を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例に使用したコイン型電池の断面図を示したものである。

【図2】実施例1のNo. 4のテストにおける負極活物質前駆体と負極活物質（1サイクル後と10サイクル後の各1.8Vにて停止）のX線回折パターンを示す図である。

【図3】比較例1のテストにおける負極活物質前駆体（ルチル型 WO_2 の充放電前、1サイクル後と10サイクル後の各1.8Vにて停止）のX線回折パターンを示す図である。

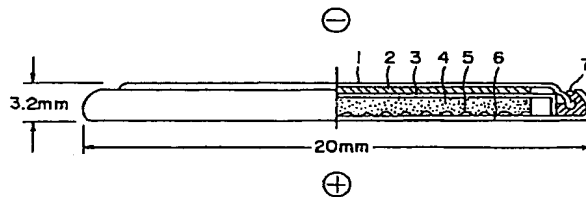
【図4】比較例1のテストにおける負極活物質前駆体

（スピネル型 Fe_3O_4 の充放電前、1サイクル後と10サイクル後の各1.8Vにて停止）のX線回折パターンを示す図である。

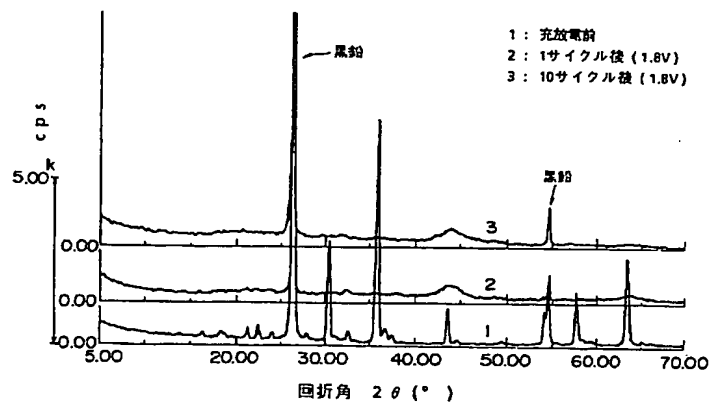
【符号の説明】

- 1 負極封口板
- 2 負極合剤ペレット
- 3 セパレーター
- 4 正極合剤ペレット
- 5 集電体
- 6 正極ケース
- 7 ガasket

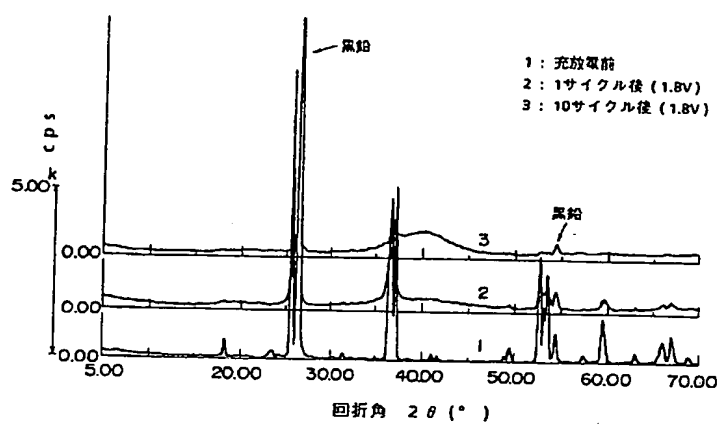
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

